

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>8</sup> G08F 7/004 G08F 7/039		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년11월15일 10-0231242 1999년08월27일
(21) 출원번호	10-1996-0044682	(65) 공개번호	특1997-0022547
(22) 출원일자	1996년10월09일	(43) 공개일자	1997년05월30일
(30) 우선권 주장	95-287944 1995년10월09일 일본 (JP) 95-287945 1995년10월09일 일본 (JP) 95-337900 1995년12월01일 일본 (JP) 95-337901 1995년12월01일 일본 (JP)		
(73) 특허권자	신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 가나가와 지히로 일본국 도쿄도 지요다쿠 오오데마치 2초메 6반 1고		
(72) 발명자	와타나베 사토시 일본국 니이가타켄 나카쿠비키군 구비키무라 오오마자 니시후쿠 시마 28반지 노 1 신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 고세이 기 주츠 겐큐쇼 내 와타나베 오사무 일본국 니이가타켄 나카쿠비키군 구비키무라 오오마자 니시후쿠 시마 28반지 노 1 신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 고세이 기 주츠 겐큐쇼 내 나구라 시게히로 일본국 니이가타켄 나카쿠비키군 구비키무라 오오마자 니시후쿠 시마 28반지 노 1 신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 고세이 기 주츠 겐큐쇼 내 미시하라 도시노부 일본국 니이가타켄 나카쿠비키군 구비키무라 오오마자 니시후쿠 시마 28반지 노 1 신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 고세이 기 주츠 겐큐쇼 내		
(74) 대리인	장용식, 정진상		

심사관 : 김관숙

(54) 화학종족 포지형 레지스트 조성물

요약

본 화학종족 포지형 레지스트 조성물은 (A) 유기용매, (B) 베이스 수지, (C) 광산 발생제 및 임의로 (D) 용해속도조절제를 함유한다. 베이스 수지(B)는 서로 다른 산불안정기를 가지며 Mw가 3,000-300,000인 히드록시스티렌 공중합체이다. 본 레지스트 조성물은 원자외선, 전자선 및 X선과 같은 화학방사선에 대한 감도가 높으며 수성 염기로 현상하여 패턴을 형성할 수 있고 따라서 미세 패턴링 기법에 사용하기에 적합하다.

도면도



명세서

[발명의 명칭]

화학종족 포지형 레지스트 조성물

[도면의 간단한 설명]

제1도는 합성예 4에서 얻어진 중합체의 GPC 용출곡선을 나타내는 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

[발명의 배경]

[발명의 분야]

본 발명은 원자외선, 전자선 및 X선과 같은 화학방사선에 대한 감도가 높고 알칼리 수용액으로 현상하여 패턴을 형성할 수 있으며 따라서 미세패터닝 기법에 사용하기에 적합한 화학중족 포지형 레지스트 조성물에 관한 것이다.

[종래의 기술]

LSI 기술의 고집적화 및 고속도와 경향에 따라서 패턴들의 미세화가 요구되고 있다. 현재의 패터닝 기술은 대부분 광 노광에 의존하고 있는데 이것은 현재 광원의 과장에 유래하는 본질적인 해상도의 한계에 가려져 있다.

g선(파장 436nm) 또는 i선(파장 365nm)을 광원으로 사용하는 광 노광에서는 약 0.5 $\mu$ m의 패턴들이 한계인 것으로 일반적으로 인정되고 있다.

이러한 광 노광기법에 의해 제작된 LSI는 16메가비트 DRAM에 상당하는 집적도가 한계이다. 현재 실험실에서 제작되는 LSI는 이 단계에까지 미르고 있어 더 미세한 패터닝 기법의 개발이 긴급히 요구되고 있다.

이러한 상황하에 차세대 미세 패터닝 기술로서 원자외선 리소그래피가 유망시되고 있다. 원자외선 리소그래피는 0.3 $\mu$ m 이하 정도로 가공할 수 있다. 광출수가 적은 레지스트를 사용하면, 기판에 대해 거의 수직인 측벽을 갖는 패턴을 형성하는 것이 가능하다.

JP-B 2-27660, JP-A 63-27829, USP 4,491,628 및 5,310,619에 개시된 바와 같이 산촉매를 사용하는 화학중족 포지형 레지스트 재료가 최근에 개발되었다.

원자외선 광원으로 고휘도의 KrF 엑시머 레이저를 이용할 수 있는 한편 이들 재료는 감도, 해상도 및 드라이 에칭 내성이 높아서 원자외선 리소그래피에 특히 적합한 레지스트 재료로서 유망시되고 있다.

공지되어 있는, 화학중족 포지형 레지스트 재료로는 알칼리 가용성 베이스 수지 및 광산발생제(photoacid generator)로 이루어지는 2성분계의 것과 알칼리 가용성 베이스 수지, 광산발생제 및 산불안정기를 갖는 용해속도 억제제로 이루어지는 3성분계의 것을 들 수 있다.

JP-A 62-11540은 폴리-p-tert-부톡시스티렌 및 광산발생제로 이루어지는 레지스트 조성물을 개시하고 있다. 이와 유사하게 JP-A 3-223858은 분자내에 tert-부톡시기를 갖는 수지 및 광산발생제로 이루어지는 2성분계 레지스트 조성물을 개시하고 있으며 JP-A 4-211258은 분자내에 메틸, 이소프로필, tert-부틸, 테트라히드로피란일 또는 트리메틸실기를 함유하는 폴리히드록시스티렌 및 광산발생제로 이루어지는 2성분계 레지스트 조성물을 개시하고 있다.

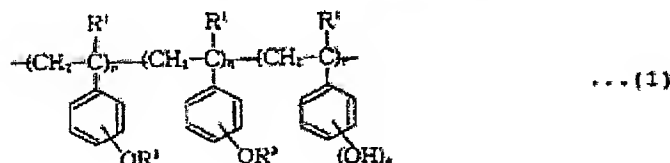
더욱이 JP-A 6-100488은 폴리[3,4-비스(2-테트라히드로피란일옥시)스티렌], 폴리[3,4-비스(tert-부톡시카르보닐옥시)스티렌] 및 폴리[3,5-비스(2-테트라히드로피란일옥시)스티렌]과 같은 폴리디히드록시스티렌 유도체 및 광산발생제로 이루어지는 레지스트 조성물을 제안하고 있다.

이들 레지스트 조성물에 사용되는 베이스 수지는 단일의 산불안정기를 갖고 있기 때문에 이러한 레지스트 조성물은 산불안정기가 tert-부틸 및 tert-부톡시카르보닐기와 같은 강산으로 분해되는 것이면 T-탑(top) 형상을 갖기 쉬운 패턴을 형성한다. 한편 산불안정기가 약산으로 분해되는 에톡시에틸과 같은 알콕시알킬기이면, 레지스트 조성물은 감도 및 해상도가 덜 만족스러울 것이며 노광부터 열처리까지의 시간경과에 따라 극도로 가늘어지는 패턴을 형성한 것이다. 이와 같이 지금까지 제안된 레지스트 조성물은 어느 것도 실용적으로 만족스럽지 못하다. 따라서 이들 문제의 극복이 요망되고 있다.

[발명의 개요]

따라서 본 발명의 목적은 종래의 레지스트 조성물보다 더 큰 감도, 해상도, 노광 여유도 및 프로세스 작용성을 가질 수 있도록 개선된, 베이스 수지를 포함하는 화학중족 포지형 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 이하에 나태낸 일반식(1)의 반복단위를 갖고 중량평균분자량이 3,000 내지 300,000인 중합체가 화학중족 포지형 레지스트 조성물의 베이스 수지로서 유효하다는 것을 알았다. 본 발명자들의 발견에 따르면 이 중합체, 광산발생제, 유기용매 및 임의의 용해속도 조절제로 이루어지는 화학중족 포지형 레지스트 조성물은 용해 콘트라스트가 향상되고 특히 노광후의 용해속도가 증대된 레지스트피막을 형성하며 해상도, 노광 여유도 및 프로세스 적응성이 개선된다. 본 조성물은 충분히 실용적이고 정밀한 미세가공에 유리하며 초 LSI 레지스트 재료로서 매우 유용하다.



식(1)에서 R<sup>1</sup>은 수소원자 또는 메틸기이고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 서로 다른 산불안정기이고, p, q 및 r은 0.02 ≤ p/(p+q+r) ≤ 0.05, 0.01 ≤ q/(p+q+r) ≤ 0.3, 0 < (p+q)/(p+q+r) ≤ 0.8을 만족시키는 수이고, a는 1 내지 3의 양수이다.

일반식(1)의 중합체는 페놀성 히드록실기를 갖고 있는데 이 기의 일부는 2종류의 산불안정기로 보호되어

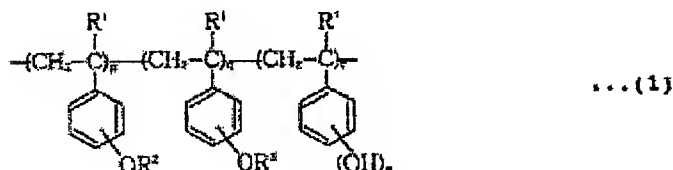

$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^1 \quad \text{R}^1 \\ | \quad | \quad | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{---}\text{C})\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\text{C})\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\text{C})\text{---} \\ | \quad | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OR}^2 \quad \text{OR}^3 \quad (\text{OH})_n \end{array} \quad \dots (1)$$

26-3

(A) 성분으로서는 (B) 내지 (D) 성분이 용해될 수 있는 한 어떤 바람직한 유기용매든지 사용할 수 있다. 유기용매의 예로는 시클로헥산은 및 메틸-2-n-아밀케톤과 같은 케톤류; 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올 및 1-에톡시-2-프로판올과 같은 알코올류; 프로필렌 글리콜 및 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르와 같은 에테르류; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸락테이트, 에틸 피루베이트, 부틸 아세테이트, 메틸 3-메톡시 프로피오네이트 및 에틸 3-메톡시프로피오네이트와 같은 에스테르류 단독 또는 두가지 이상의 혼합물을 쓸 수 있다. 바람직한 용매는 디에틸렌 글리콜 에테르 및 1-에톡시-2-프로판올인데 그 이유는 여기에 레지스트 조성물의 산발생제가 가장 잘 용해될 수 있기 때문이다.

유기용매의 사용량은 일반적으로 베이스 수지 100중량부 당 약 200 내지 1,000중량부, 바람직하게는 약 400 내지 800 중량부이다. 용매가 200중량부 미만인 조성물은 성분의 상호 혼화성과 막형성성이 다소 결핍될 것이다.

용매가 1,000부 보다 많은 조성물은 사용할 수 없는 너무 얇은 막을 형성한다. 베이스 수지(B)는 다음식 (1)으로 표시되는 반복단위를 갖는 공중합체이다.



식(1)에서 R'은 수소원자 또는 메틸기이고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 서로 다른 산불안정기이다. 산불안정기는 이러한 여러가지 기 중에서 선택될 수 있으나, R<sup>2</sup>가 식(2)의 기이고, R<sup>3</sup>가 식(3)의 기, 테트라히드로피란일, 테트라히드로푸란일 또는 트리알킬실릴기인 것으로 바람직하다.



식(2) 및 (3)에서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상 알킬기이고, R<sup>2</sup>는 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기이고, R<sup>3</sup>는 탄소원자수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상 알킬기이고, b는 0 또는 1이다. 직쇄상 또는 분지상 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 및 tert-부틸기를 들 수 있다. 시클로헥실은 환상 알킬기의 예이다.

식(2)의 산불안정기의 예로는 메톡시메틸, 에톡시메틸, n-프로폭시메틸, 이소프로폭시메틸, n-부톡시메틸, 이소부톡시메틸, tert-부톡시메틸, 시클로헥실옥시메틸, 메톡시프로필, 에톡시프로필, 1-메톡시-1-에틸에틸기를 들 수 있다.

식(3)의 산불안정기의 예로는 tert-부톡시카르보닐 및 tert-부톡시카르보닐메틸기를 들 수 있다. 트리알킬실릴기의 예로는 트리메틸실릴 및 트리-tert-부틸디메틸실릴기와 같은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기를 갖는 것을 들 수 있다.

식(1)의 중합체내의 2종류의 산불안정기에 대해서는 상기한 기를 주에서도 특히 베이스 수지로서 배합되는 본 발명의 중합체를 갖는 레지스트 조성물의 특성을 고려할 때 R<sup>2</sup>가 식(2)의 알콕시알킬기이고 R<sup>3</sup>가 tert-부톡시카르보닐기이도록 선택하는 것이 바람직하다.

p, q 및 r은  $0.02 \leq p/(p+q+r) \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq q/(p+q+r) \leq 0.3$ ,  $0 < (p+q)/(p+q+r) \leq 0.8$ , 바람직하게는  $0.04 \leq p/(p+q+r) \leq 0.4$ ,  $0.05 \leq q/(p+q+r) \leq 0.25$ ,  $0.07 \leq (p+q)/(p+q+r) \leq 0.5$ 를 만족시키는 수이다.

p, q 및 r중의 어느 하나가 00이어서 식(1)의 중합체가 세가지 단위 중의 어느 하나를 함유하지 않게 되면, 알칼리 용해속도의 콘트라스트가 감소되고 해상도가 약화된다. p+q+r의 합계에 대한 p의 비율이 0.02미만이거나 또는 상기 합계에 대한 q의 비율이 0.01미만이면, 대응하는 산불안정기의 이점을 얻는 것이 불가능하다.

상기 합계에 대한 p의 비율이 0.5 보다 크거나 또는 상기 합계에 대한 p+q의 비율이 0.8보다 크면, 중합체의 유리전이온도가 낮고 내열성이 불량하며 알칼리 현상시에 피막두께가 변하고 내부 응력을 유발하고 기포를 발생하며 천수기가 거의 없기 때문에 기판에 대한 결합이 약하다. p, q 및 r의 값을 상기 범위내에서 적당히 선택함으로써 레지스트 패턴의 크기 및 형상을 원하는 대로 제어하는 것이 가능하게 된다.

a는 1 내지 3의 정수임에 주의한다.

본 발명에 따른 베이스 수지로서의 중합체에 있어서 산불안정기의 함량은 레지스트 피막의 용해속도의 콘트라스트의 영향을 미치며 패턴 크기 및 형상을 포함한 레지스트 조성물의 특성을 지배한다.

중합체는 중량평균분자량(Mw)이 3,000 내지 300,000, 바람직하게는 3,000 sowl 30,000 이다. Mw가 3,000

미만이면 레지스트 조성물의 내열성이 적다.

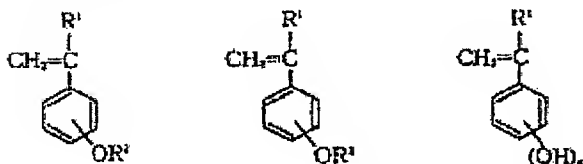
Mw가 300,000를 초과하면 레지스트 조성물의 알칼리용해성이 저하되고 패턴형성후에 푸팅(footing)현상을 일으키기 쉽다.

본 발명에 따른 베이스 수지에 있어서 넓은 분자량 분포(Mw/Mn)는 저분자량 중합체와 고분자량 중합체가 존재함을 의미한다. 저분자량 중합체가 지배적이면 내열성이 불량할 것이다. 고분자량 중합체가 지배적이면(이것은 알칼리 가용성 성분이 적게 존재함을 의미한다) 패턴형성후에 푸팅 현상이 생긴다.

패턴들이 미세화됨에 따라 분자량과 그 분포의 영향이 더욱 현저해지고 있다.

미세한 패턴 치수에 대한 처리에 적합한 레지스트 조성물을 제공하기 위해서는 베이스 수지가 1.0 내지 1.5 특히 1.0 내지 1.3의 분포를 갖는 단분산 중합체인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 베이스 수지로서의 식(1)의 중합체는 통상의 방법으로 다음 단량체의 라디칼 중합을 행함으로써 제조할 수 있다.



식에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 a는 상기에서 정의한 바와 같다.

중합체를 미세한 패턴들에 패턴닝할 수 있는 레지스트 재료에 적용할 때는 상기 이류로 단분산 중합체가 바람직하다.

단분산 중합체는 일반적으로 라디칼 중합에 의해 생성되고 넓은 분자량 분포를 갖는 중합체를 분별하여 1.0 내지 1.5의 분포를 갖는 중합체 분획을 수집함으로써 제조한다.

보다 구체적으로 상기 식의 단량체의 라디칼 중합은 먼저 중합개시제를 사용하여 통상의 방법으로 수행한다. 통상의 중합개시제 중의 어느 것을 통상의 양으로 사용할 수 있다. 바람직한 것은 유기과산화물, 특히 라우릴 퍼옥사이드와 같은 10시간 반감기 온도 40 내지 90°C의 유기과산화물이다.

라디칼 중합은 유기용매 중에서 행하는 것이 바람직하다.

유용한 유기용매로는 벤젠, 톨루엔, 테트라히드로푸란(THF), 디옥산, 테트라히드로피란, 디메톡시에탄, n-헥산 및 시클로헥산과 같은 방향족 탄화수소, 환상 에테르, 지방족 탄화수소 용매와 이들의 혼합물을 들 수 있다. 아세톤이 가장 바람직하다.

용기용매는 단량체 농도가 10 내지 50중량%이도록 사용할 수 있다.

라디칼 중합조건은 적당히 조절할 수 있다. 전형적으로 반응은 유기 과산화물의 10시간 반감기 온도 보다 20 내지 50°C 더 높은 온도에서 약 3 내지 10시간동안 수행한다.

선택적으로 본 발명의 중합체는 다음 식(4)의 단량체의 라디칼 중합 또는 부가 중합(리빙 음이온 중합)을 행하고 얻어지는 중합체를 가수분해하고 가수분해에 의해 도입된 히드록실기를 식(2)의 제1 산불안정기 및 식(3)의 제2산불안정기로 화학반응을 통해 부분 보호함으로써 제조할 수 있다.



식(4)에서 R<sup>1</sup>은 앞서 정의한 바와 같다.

단분산 중합체는 일반적으로 단량체의 라디칼 중합으로 생성된 중합체 생성물을 분별하거나 또는 부가 중합을 통하여 단분산성이 되도록 제조한다. 전자의 분별법은 복잡하므로 후자의 부가 중합법이 바람직하게 사용된다. 일부 단량체는 부가 중합할 수 없으므로 일부 공중합체는 라디칼 중합으로 생성하는 것이 바람직하다.

본 발명의 중합체를 식(4)의 단량체의 라디칼 중합으로 제조할 때는 처음 언급한 것과 동일한 방법을 적용할 수 있다.

본 발명의 중합체를 식(4)의 단량체의 리빙 음이온 중합으로 제조할 때는 잘 알려진 리빙 음이온 중합개시제를 사용할 수 있다. 특히 단분산 중합체를 얻고자 할 때는 다른 리빙 음이온 중합개시제 중에서도 유기 금속화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

유용한 유기금속화합물은 n-부틸 리튬, sec-부틸 리튬, tert-부틸 리튬, 나프탈렌 나트륨, 나프탈렌 칼륨, 안트라센 나트륨, α-메틸스티렌테트라머 2 나트륨, 쿠밀 칼륨 및 쿠밀세슘과 같은 유기알칼리금속 화합물이다. 리빙 음이온 중합 개시제의 첨가량은 설계 분자량(=단량체의 중량/개시제의 몰)으로부터 결정한다.

단량체의 리빙 음이온 중합은 일반적으로 유기용매 중에서 수행한다. 여기에 사용되는 유기용매는 라디칼

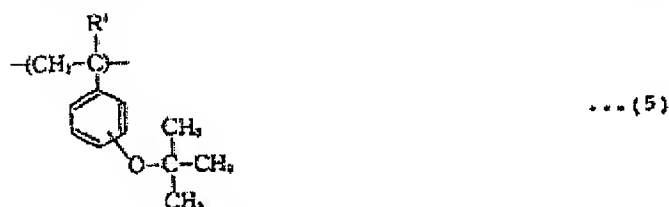
중합에 대해 언급한 것과 동일한데 테트라히드로푸란이 특히 바람직하다.

단량체가 1 내지 30중량%의 농도로 존재할 때 적절한 중합이 일어난다. 반응은 고진공에서 또는 아르곤 및 질소와 같은 불활성 가스분위기에서 반응용액을 교반함으로써 수행하는 것이 바람직하다.

반응온도는 -78°C에서 사용하는 반응용액의 비점까지의 넓은 범위에서 선택할 수 있다. 테트라히드로푸란 용매에 대해서는 -78°C 내지 0°C의 온도가 바람직하고 벤젠 용매에 대해서는 실온이 바람직하다.

중합반응은 약 10분 내지 약 7시간동안 진행한다.

이 반응을 통해서 다음 일반식(5)의 반복단위를 갖는 중합체가 일어난다. 중합반응은 메탄올, 물 및 브롬화메틸과 같은 정지제를 반응용액에 첨가함으로써 정지시킬 수 있다.



식(5)에서 R'은 앞서 정의한 바와 같다.

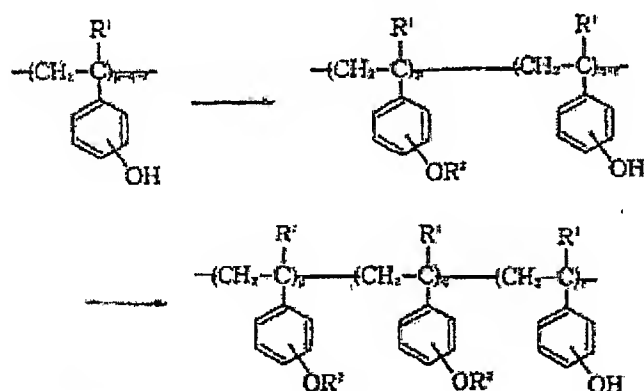
리빙 음이온 중합은 단량체가 100% 반응하고 분자량이 적절히 조절될 수 있기 때문에 단분산성, 즉 Mw/Mn=0.1 내지 1.5인 분자량 분포를 갖는 중합체를 생성할 수 있다.

중합체의 중량평균분자량(Mw)은 사용되는 단량체의 중량과 개시제의 몰(즉 분자수)로부터 계산되고 광산란법에 의해 측정할 수 있다는 것에 주의한다.

수평균분자량(Mn)은 막삼투압계를 사용하여 측정할 수 있다. 분자구조는 적외(IR)흡수 분광법 및 <sup>1</sup>H-NMR 분광법에 의해 쉽게 알 수 있다.

분자량 분포는 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정할 수 있다.

본 발명에 따르면 단분산성이고 (즉 1.0 내지 1.5의 분자량 분포를 갖고) 3,000 내지 300,000의 중량평균 분자량을 갖는 중합체는 다음 반응도에 의해 나타낸 바와 같이 바람직하게는 3,000 내지 300,000의 중량평균분자량 및 1.0 내지 1.5의 분자량 분포를 갖는 식(5)의 중합체의 tert-부틸기를 가수분해하여 폴리히드록시스티렌 유도체를 생성하고 계속해서 가수분해로 생성된 히드록실기의 일부를 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>으로 표시되는 산불안정기에 의해 보호함으로써 얻는다.



상기 반응도에서 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, p, q 및 r은 앞서 정의한 바와 같다.]

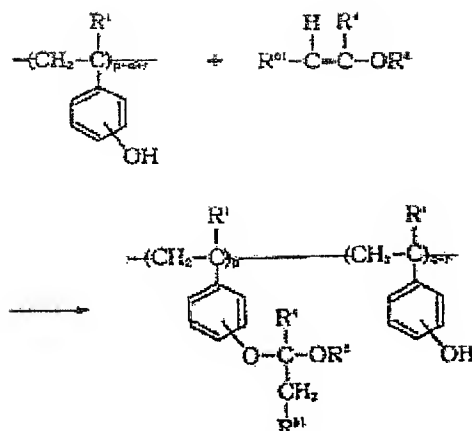
특히 식(5)의 중합체의 가수분해, 보다 구체적으로 그것의 히드록실기에 대한 보호기인 tert-부틸기의 가수분해를 위해서는 염산 및 브롬화수소산과 같은 적당량의 산을 디옥산, 아세톤, 아세토니트릴, 벤젠, 물 등의 용매 혼합물 중의 중합체의 용액에 첨가한다.

이 방법은 반응동안 중합체 골격의 절단이나 분자간의 가교반응이 일어나지 않기 때문에 분자량 분포가 제어진 히드록실기를 갖는 폴리히드록시스티렌 유도체를 쉽게 생성한다.

히드록실기에 대한 보호기를 상기한 바와 같이 가수분해에 의해 떼어낸 후 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>로 표시되는 산불안정기를 보호를 위한 화학반응을 통해서 도입할 수 있다.

이러한 반응은 R<sup>2</sup>가 알콕시알킬기인 중합체를 얻을 때 특히 유리하다.

알콕시알킬화 반응은 산 촉매의 존재하에 다음 식의 에테르 화합물의 비닐기에 상기에 나타낸 식의 폴리히드록시스티렌 유도체의 히드록실기의 수소원자를 부가하여 폴리히드록시스티렌의 히드록실기의 일부를(전체 히드록실기의 몰 당 n몰의 양으로)알콕시알킬기로 보호함으로써 행한다.



식에서  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 는 앞서 정의한 바와 같고,  $R^3$ 은 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 5의 직쇄상 또는 분지상 알킬기이다.

여기서 사용되는 에테르 화합물은 비닐 에테르, 프로펜일 에테르 등이다.

이 반응은 디메틸포름아미드, 테트라히드로푸란 및 디메틸아세트아미드와 같은 용매 중에서 행하는 것이 바람직하다. 예시적인 산은 염산, 황산, p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산 및 피리딘인 p-톨루엔술포네이트이며 바람직하게는 폴리히드록시스티렌의 전체 히드록실기의 몰 당 0.1 내지 10몰%의 양으로 사용한다. 반응온도는 바람직하게는 실온 내지 60°C이고 반응시간은 일반적으로 약 1 내지 20시간이다.

폴리히드록시스티렌의 히드록실기의 일부를 메톡시메틸화하는 경우에는 NaH와 같은 알칼리할로겐화물 및 클로로메틸에테르와 같은 할로메틸에테르를 디메틸술폰 및 테트라히드로푸란과 같은 용매 중에서 폴리히드록시스티렌과 반응시키는 것이 바람직하다. 이 경우 알칼리 할로겐화물의 사용량은 메톡시메틸기가 폴리히드록시스티렌의 전체 히드록실기의 몰 당 적당량으로 도입될 정도로 결정하는 것이 바람직하다. 반응온도는 바람직하게는 0 내지 50°C이며 반응시간은 일반적으로 약 1 내지 20시간이다.

알콕시알킬화 반응후 산불안정기  $R^3$ 을 도입하기 위해 tert-부톡시카르보닐화 또는 tert-부톡시카르보닐메틸화 반응을 행한다.

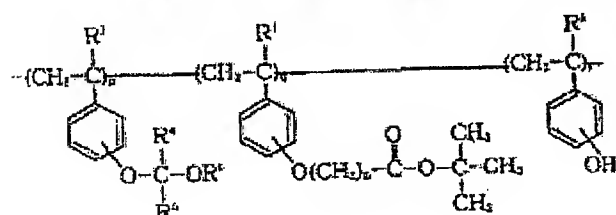
tert-부톡시카르보닐도입반응은 피리딘 및 테트라히드로푸란과 같은 용매 중에서 부분 알콕시알킬화 폴리히드록시스티렌을 디-tert-부틸 디카보네이트와 반응시킴으로써 행할 수 있다. 여기서 디-tert-부틸 디카보네이트는 폴리히드록시스티렌의 전체 히드록실기의 몰 당 q 몰의 tert-부톡시카르보닐기를 도입하는 양으로 사용한다. 반응온도는 바람직하게는 실온 내지 50°C이며 반응시간은 일반적으로 약 1/2 내지 4시간이다.

tert-부톡시카르보닐메틸도입반응은 디메틸술폰 및 테트라히드로푸란과 같은 용매중에서 부분 알콕시알킬화 폴리히드록시스티렌을 칼륨 tert-부톡시드 및 tert-부톡시카르보닐메틸 브로마이드와 반응시킴으로써 행할 수 있다.

여기서 칼륨 tert-부톡시드는 폴리히드록시스티렌의 전체 히드록실기의 몰 당 q 몰의 tert-부톡시카르보닐메틸기를 도입하는 양으로 사용한다. tert-부톡시카르보닐메틸 브로마이드의 사용량은 칼륨 tert-부톡시드와 동일하다. 반응온도는 바람직하게는 실온 내지 50°C이며 반응시간은 일반적으로 약 1/3 내지 10시간이다.

또한 테트라히드로피란도입반응은 테트라히드로푸란 중에서 디히드로피란과 반응시킴으로써 행할 수 있다. 테트라히드로피란도입반응은 테트라히드로푸란 중에서 디히드로피란과 반응시킴으로써 행할 수 있다. 트리알킬실일화 반응은 이미다졸의 존재하에 트리알킬실일 클로라이드와 반응시킴으로써 행할 수 있다. 반응온도는 바람직하게는 실온 내지 50°C이며 반응시간은 일반적으로 약 1 내지 5시간이다.

이들 반응 중에서도 tert-부톡시카르보닐 또는 tert-부톡시카르보닐메틸기를 도입하는 것이 바람직한데 그 이유는 다음 일반식의 중합체를 생성할 수 있기 때문이다.



$R^1$ ,  $R^2$  내지  $R^3$ , p, q, r 및 b는 앞서 정의한 바와 같다.

본 발명에 따른 화학종족 포지형 레지스트 조성물에 사용되는 광산발생제(C)는 예를 들면 오늄염, 술포늄염 유도체 및 디아조술포산염 유도체 중에서 선택할 수 있다.

베이스 수지는 그안에 알콕시알킬기가 존재하기 때문에 낮은 유리전이온도(Tg)를 갖는 경향이 있으므로 이러한 경향을 회피하기 위해서 유효한 산발생 및 현저한 용액억제 효과를 특징으로 하는 오늄염이 바람직하다.

광산발생제(C)의 몇가지 실례를 이하에 나타낸다.

오늄염으로는

트리플루오로메탄술폰산 디페닐요오도늄,

트리플루오로메탄술폰산 (p-tert-부톡시페닐)페닐요오도늄,

p-톨루엔술폰산 디페닐요오도늄,

p-톨루엔술폰산 (p-tert-부톡시페닐)페닐요오도늄,

트리플루오로메탄술폰산 트리페닐술포늄,

트리플루오로메탄술폰산 (p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄,

트리플루오로메탄술폰산 비스(p-tert-부톡시페닐)페닐술포늄,

트리플루오로메탄술폰산 트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄,

p-톨루엔수폰산 트리페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 (p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 비스(p-tert-부톡시페닐)페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄

노나플루오로부탄술폰산 트리페닐술포늄,

부탄술폰산 트리페닐술포늄,

트리플루오로메탄술폰산 트리메틸술포늄,

p-톨루엔술폰산 트리메틸술포늄,

트리플루오로메탄술폰산 시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄,

p-톨루엔술폰산 시클로헥실메탄(2-옥소시클로헥실)술포늄,

트리플루오로메탄술폰산 디메틸페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 디메틸페닐술포늄,

트리플루오로메탄술폰산 디시클로헥실페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 디시클로헥실페닐술포늄,

트리플루오로메탄술폰산 (p-tert-부톡시카르보닐메톡시페닐)디페닐술포늄,

트리플루오로메탄술폰산 트리스(p-tert-부톡시카르보닐메톡시페닐)술포늄,

트리플루오로메탄술폰산 비스(p-디메틸아미노페닐)(p-tert-부톡시페닐)술포늄,

p-톨루엔술폰산(p-tert-부톡시카르보닐메톡시페닐)디페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 트리스(p-tert-부톡시카르보닐메톡시페닐)술포늄,

p-톨루엔술폰산 비스(p-디메틸아미노페닐)(p-tert-부톡시페닐)술포늄,

p-톨루엔술폰산 비스(p-tert-부톡시페닐)(p-디메틸아미노페닐)술포늄,

p-톨루엔술폰산(m-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 비스(m-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 트리스(m-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 (m-테트라히드로피란일옥시페닐)페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 트리스(m-테트라히드로피란일옥시페닐)술포늄,

p-톨루엔술폰산 (p-테트라히드로피란일옥시페닐)디페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 비스(p-테트라히드로피란일옥시페닐)페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 트리스(p-테트라히드로피란일옥시페닐)술포늄,

p-톨루엔술폰산 (p-테트라히드로푸란일옥시페닐)디페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 비스(p-테트라히드로푸란일옥시페닐)디페닐술포늄,

p-톨루엔술폰산 트리스(p-테트라히드로푸란일옥시페닐)디페닐술포늄,

펜타플루오로벤젠술폰산 (p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄,



펜타플루오로벤젠술폰산 비스(p-tert-부톡시페닐)디페닐술폰염,  
 펜타플루오로벤젠술폰산 트리스(p-tert-부톡시페닐)디페닐술폰염,  
 캄포르-10-술폰산 (p-tert-부톡시페닐)디페닐술폰염,  
 캄포르-10-술폰산 비스(p-tert-부톡시페닐)디페닐술폰염,  
 캄포르-10-술폰산 트리스(p-tert-부톡시페닐)디페닐술폰염,  
 을 들 수 있다.

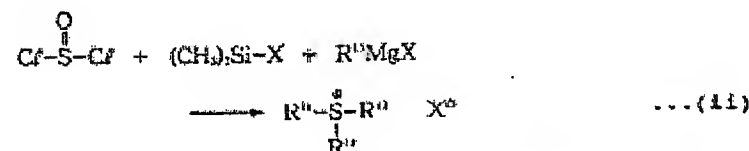
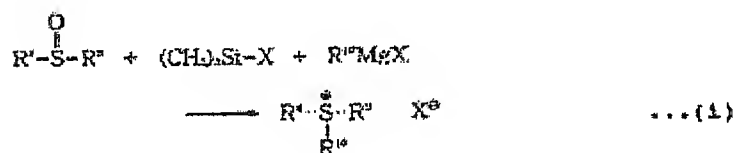
다른 유용한 광산발생제로는 2-시클로헥실카르보닐-2-(p-톨루엔술폰닐)프로판 및 2-이소프로필카르보닐-2-(p-톨루엔술폰닐)프로판과 같은 β-케토술폰산염 유도체; 비스(벤젠술폰닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술폰닐)디아조메탄 및 비스(tert-부틸술폰닐)디아조메탄과 같은 디아조메탄 유도체; 디페닐디술폰 및 디시클로헥실디술폰과 같은 디술폰 유도체; p-톨루엔술폰산 2,6-디니트로벤질 및 p-톨루엔술폰산 2,4-디니트로벤질과 같은 술폰산 니트로벤질 유도체; 1,2,3-트리스(메탄술폰닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄술폰닐옥시)벤젠 및 1,2,3-트리스(p-톨루엔술폰닐옥시)벤젠과 같은 술폰산 에스테르 유도체; 및 트리플산프탈이미드-일, 토실산 프탈이미드-일, 트리플산 5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드-일, 토실산 5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드-일 및 n-부틸술폰산 5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드-일과 같은 술폰산 이미드-일을 들 수 있다.

그 중에서도 특히 트리플루오로메탄술폰산 트리페닐술폰염, 트리플루오로메탄술폰산 (p-tert-부톡시페닐)디페닐술폰염, 트리플루오로메탄술폰산 트리스(p-tert-부톡시페닐)술폰염, p-톨루엔술폰산 트리페닐술폰염, p-톨루엔술폰산(p-tert-부톡시페닐)디페닐 술폰염, p-톨루엔술폰산 트리스(p-tert-부톡시페닐)술폰염, 트리플루오로메탄술폰산(p-tert-부톡시카르보닐메톡시페닐)디페닐술폰염, 트리플루오로메탄술폰산 비스(p-디메틸 아미노페닐)(p-tert-부톡시페닐)술폰염, p-톨루엔술폰산 트리스(m-tert-부톡시페닐)술폰염, p-톨루엔술폰산 트리스(m-테트라히드로피란일옥시페닐)술폰염, 펜타플루오로벤젠술폰산 트리스(p-tert-부톡시페닐)술폰염 및 캄포르-10-술폰산(p-tert-부톡시페닐)디페닐술폰염이 바람직하다.

광산발생제는 단독으로 또는 두가지 이상의 혼합물로 사용할 수 있다.

오염염 중에서도 다음 반응도(i) 또는 (ii)에 따라 합성하여 정제한 것이 바람직한데 그 이유는 그것들은 감도 변화 및 입자 생성으로서 증명되는 낮은 저장 안정성의 문제를 극복하기 때문이다. 반응도(i) 또는 (ii)에 따른 방법은 알칼리 반응용액 중에서의 직접 합성법이므로, 그 문제를 일으키는 산성 불순물에 의한 오염을 피한다.

이러한 이유로 이들 오염염은 6개월에 걸친 저장후에도 충분히 안정하게 유지된다.



R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup> 은 치환 또는 비치환 방향족 기이고, X는 술폰산염 유도체이다.

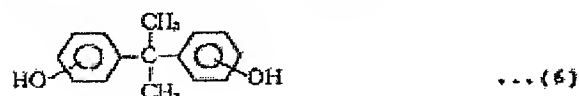
바람직하게는 광산발생제는 베이스 수지 100중량부당 1 내지 20중량부, 특히 2 내지 10중량부의 양으로 첨가한다.

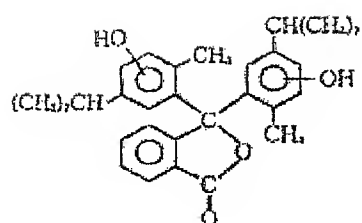
본 발명의 화학종족 포지형 레지스트 조성물에는 용해속도조절제(D)가 추가로 배합되나 필수적인 것은 아니다.

용해속도조절제(D)로는 (D-1) 중량평균분자량이 100 내지 1,000, 특히 150 내지 800 이며 분자내에 적어도 두 개의 페놀성 히드록실기를 갖는 화합물로서, 페놀성 히드록실기의 수소원자가 산불안정기에 의해 10% 내지 100%의 전체 평균 비율로 치환된 화합물 및 (D-2) 중량평균분자량이 1,000 초과 내지 3,000이며 분자내에 페놀성 히드록실기를 갖는 화합물로서, 페놀성 히드록실기의 수소원자가 산불안정기에 의해 0% 초과 내지 60%의 전체평균비율로 부분치환된 화합물을 들 수 있다.

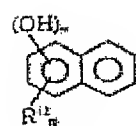
용해속도조절제(D-1) 또는 (D-2)를 단독으로 사용할 수 있으며 용해속도조절제(D-1) 및 (D-2)의 혼합물도 또한 유용하다.

용해속도조절제(D-1)로서 중량평균분자량이 100 내지 1,000 이고 분자내에 적어도 두 개의 페놀성 히드록실기를 갖는 화합물로는 다음 일반식(6) 내지 (16)의 화합물을 예로 들 수 있다.

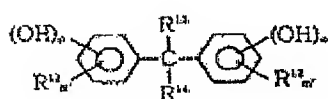




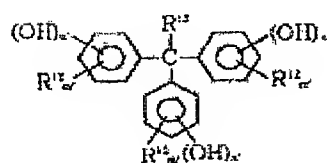
... (7)



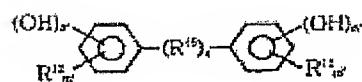
... (8)



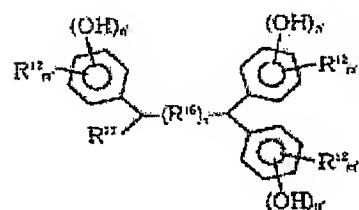
... (9)



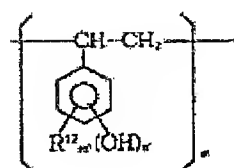
... (10)



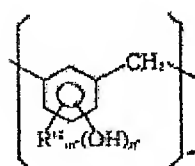
... (11)



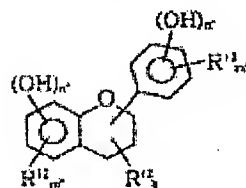
... (12)



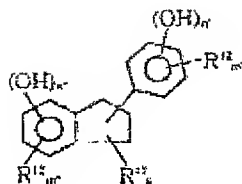
... (13)



... (14)



... (15)



... (16)

식에서  $R^{12}$  및  $R^{13}$ 은 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상 알킬 또는 알켄일기이고,  $R^{14}$ 는 수소원자, 탄소원자수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상 알킬 또는 알켄일기, 또는  $(R^{16})_n$ -COOH이고,

$R^{15}$ 는  $-(CH_2)_t$ -기 (여기서  $t$ 는 2 내지 10이다), 탄소원자수 6 내지 10의 아릴렌기, 카르보닐기, 술폰닐기, 산소원자 또는 황원자이고,

$R^{16}$ 은 탄소원자수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴렌기, 카르보닐기, 술폰닐기, 산소원자 또는 황원자이고,

$R^{17}$ 은 수소원자, 탄소원자수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상 알킬기, 알켄일기, 히드록실-치환 페닐 또는 나프틸기이고,

$R^{18}$ 은 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상 알킬렌기이고,

$k$ 는 0 내지 5의 정수이고,

$s$ 는 0 또는 1이고,

$m$ ,  $n$ ,  $m'$ ,  $n'$ ,  $m''$  및  $n''$ 는 적어도 한 개의 히드록실기가 각 페닐 골격에 결합되도록  $m+n=8$ ,  $m'+n'=5$  및  $m''+n''=4$ 를 만족시키는 수이고,

$\alpha$ 는 식(13) 또는 (14)의 화합물이 100 내지 1,000의 분자량을 가질 수 있는 수이다.

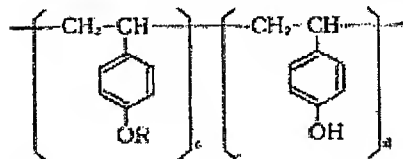
$R^{12}$  및  $R^{18}$ 으로 표시되는 기의 예는 수소, 메틸, 에틸, 부틸, 프로필, 에틸일 및 시클로헥실기이다.  $R^{14}$ 로 표시되는 기의 예는  $R^{12}$  및  $R^{13}$ 에 대해 언급한 것과 -COOH 및 -CH<sub>2</sub>COOH이다.  $R^{15}$ 로 표시되는 기의 예는 에틸렌, 페닐렌, 카르보닐 및 술폰닐기, 산소 및 황원자이다.  $R^{16}$ 으로 표시되는 기의 예는 메틸렌기 및  $R^{15}$ 에 대해 언급한 것이다.  $R^{17}$ 로 표시되는 기의 예는 수소, 메틸, 에틸, 부틸, 프로필, 에틸일, 시클로헥실, 히드록실-치환 페닐 및 히드록실-치환 나프틸기이다.

용해속도조절제(D-1)내의 산불안정기로는 식(2) 및 (3)의 기, tert-부틸, 테트라히드로피란일, 테트라히드로푸란일, 트리알킬실일 및  $\beta$ -케토알킬기를 들 수 있다.

용해속도조절제(D-1)에 있어서 페놀성 히드록실기의 수소원자는 산불안정기에 의해 (부분)치환된다. 페놀성 히드록실기의 수소의 산불안정기에 의한 치환도는 전체 페놀성 히드록실기의 평균 10 내지 100%, 바람직하게는 30 내지 80%이다. 10% 미만의 치환도는 예지를 거칠게 할 것이다.

용해속도조절제(D-2)에 있어서 페놀성 히드록실기의 수소원자는 산불안정기에 의해 부분치환된다. 페놀성 히드록실기의 수소의 산불안정기에 의한 부분치환도는 전체 페놀성 히드록실기의 평균 0% 초과 내지 60%, 바람직하게는 0% 초과 내지 40%이다. 0%의 치환도로는 만족스런 용해제어를 달성할 수 없으며, 60% 보다 큰 치환도는 중합체간의 상분리, 즉 상용성의 상실을 야기한다.

용해속도조절제(D-2)로서 중량평균분자량이 1,000 초과 내지 3,000이고 분자내에 페놀성 히드록실기를 갖는 화합물로는 다음 일반식(17)의 반복단위를 갖는 화합물을 예로 들 수 있다.



... (17)

식에서  $R$ 은 산불안정기이고,  $c$  및  $d$ 는  $[\leq c/(c+d) \leq 0.6]$ 를 만족하는 수이다.

용해속도조절제(D-2)내의 산불안정기로는 식(2)의 알콕시알킬기, 식(3)의 카르보닐을 갖는 기, tert-부틸, 테트라히드로피란일, 트리알킬실일 및  $\beta$ -케토알킬기를 들 수 있다.

베이스 수지와 같이 상기한 용해속도조절제(D)도 페놀성 히드록실기를 갖는 화합물을 산불안정기와 화학반응시킴으로써 합성할 수 있다는 것을 이해할 수 있다.

용해속도조절제는 레지스트 조성물에 베이스 수지 100중량부당 약 3 내지 50 중량부, 보다 바람직하게는 약 3 내지 30중량부의 양으로 배합하는 것이 바람직하다. 이에 의거하여 3부 미만의 용해속도조절제에는 해상도를 개선하는데 덜 효과적이며 50부 보다 많은 용해속도조절제에는 패턴막이 얇아지게 하여 해상도를 저하시킨다.

본 발명의 레지스트 조성물에는 염기성 화합물(E)이 임의로 배합된다.

염기성 화합물은 광산발생제로부터 발생된 산이 레지스트피막으로 확산하는 확산속도를 억제할 수 있는 화합물인 것이 바람직하다. 그러나 염기성 화합물의 배합은 레지스트피막내의 산의 확산속도를 억제하여 해상도를 개선하며 노광후의 감도변화를 억제하고 기판 및 환경 의존성을 경감시킴으로써 노광여유도 및 패턴 프로파일의 개선을 달성한다. 염기성 화합물로는 1차, 2차 및 3차 지방족 아민, 하이브리드 아민, 방향족 아민, 헤테로고리 아민, 카르복실을 갖는 질소함유 화합물, 술포닐을 갖는 질소함유 화합물, 히드록실을 갖는 질소함유 화합물, 히드록시페닐을 갖는 질소함유 화합물, 알코올성 질소함유 화합물 및 아마이드 유도체를 들 수 있다.

1차 지방족 아민의 예로는 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 아밀아민, 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 라우릴아민, 세틸아민, 메틸렌디아민, 에틸렌디아민 및 테트라에틸렌디아민을 들 수 있다.

2차 지방족 아민의 예로는 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 디라우릴아민, 디세틸아민, 디메틸렌디아민 및 디에틸렌테트라에틸렌디아민을 들 수 있다.

3차 지방족 아민의 예로는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 테트라메틸메틸렌디아민, 테트라에틸메틸렌디아민 및 테트라메틸테트라에틸렌디아민을 들 수 있다.

하이브리드 아민의 예로는 디메틸에틸아민 및 메틸에틸프로필아민을 들 수 있다. 방향족 및 헤테로고리 아민의 예로는 벤질아민, 펜틸아민, 벤질디메틸아민, 아닐린 유도체(예를 들면 아닐린, N-메틸아닐린, N-에틸아닐린, N-프로필아닐린, N,N-디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 에틸아닐린, 프로필아닐린, 트리메틸아닐린, 4-니트로아닐린 및 디니트로아닐린), 톨루이딘 유도체(예를 들면 톨루이딘 및 N,N-디메틸톨루이딘), 퀴놀린, 아미노벤조산, N-페닐페닐톨루아민, N-메틸디페닐아민, 트리페닐아민, 페닐렌디아민, 나프틸아민, 디아미노나프탈렌, 피롤 유도체(예를 들면, 피롤, 메틸피롤, 디메틸피롤 및 N-메틸피롤), 이미다졸 유도체(예를 들면, 이미다졸, 4-메틸이미다졸 및 4-메틸-2-페닐이미다졸), 옥사졸 유도체, 티아졸 유도체, 피라졸 유도체, 피롤리딘 유도체(예를 들면 피롤리딘, N-메틸피롤리딘 및 N-메틸피롤리딘), 피롤린 유도체, 피리딘 유도체(예를 들면 피리딘, 메틸피리딘, 에틸피리딘, 프로필피리딘, 부틸피리딘, 5-부틸-2-메틸피리딘, 트리메틸피리딘, 트리에틸피리딘, 페닐피리딘, 3-메틸-2-페닐피리딘, tert-부틸피리딘, 디페닐피리딘, 벤질피리딘, 메톡시피리딘, 부톡시피리딘, 디메톡시피리딘, 1-메틸-2-피리돈, 4-피롤리딘알피리딘, 1-메틸-4-페닐피리딘, 2-(1-에틸프로필)피리딘 등), 피페리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 푸린 유도체, 퀴놀린 유도체, 카바졸 유도체, 인돌 유도체, 니코틴산 아마이드 유도체, 아데노신 유도체, 아데닌 유도체, 티아벤졸 및 디아미노술포를 들 수 있다.

카르복실을 갖는 질소함유 화합물의 예로는 니코틴산, 알라닌, 알기닌, 아스파르트산, 그루탐산, 글리신, 히스티딘, 이소루신, 글리실루신, 루신, 메티오닌, 페닐알라닌, 트레오닌, 리신, 3-아미노피라진-2-카르복실산 및 메톡시알라닌을 들 수 있다. 술포닐을 갖는 질소함유 화합물, 히드록실을 갖는 질소함유 화합물, 히드록시페닐을 갖는 질소함유 화합물 및 알코올성 질소함유 화합물의 예로는 2-히드록시피리딘, 아미노크레올, 티아민나프탈렌, 디술포산염, 피리딘술포산, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디아소프로필아민, 트리아소프로필아민, 트리프로필아민, 1-아미노부탄-2-디올, 1-아미노프로판-3-올 및 1-아미노부탄-2-디올을 들 수 있다. 아마이드 유도체의 예로는 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸 아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 프로피온아미드 및 벤즈아미드를 들 수 있다.

바람직하게는 염기성 화합물을 광산발생제의 중량부당 0.001 내지 10중량부, 특히 0.01 내지 1중량부의 양으로 배합한다. 0.001부 미만은 비효과적일 것이며 10부보다 많은 염기성 화합물은 해상도 및 감도에 악영향을 미칠 것이다.

본 발명의 레지스트 조성물은 각종 첨가제, 예를 들면 피복을 용이하게 하기 위한 계면 활성제 및 기판으로부터의 난반사를 감소시키기 위한 광흡수제를 더 함유할 수 있다. 그러한 임의의 첨가제의 배합량은 본 발명의 목적을 방해하지 않은 한 통상적이다. 계면활성제의 예로는 퍼플루오로알킬프로필옥시에틸렌에탄올, 플루오르와 알킬 에스테르, 퍼플루오로알킬아민옥사이드 및 퍼플루오로알킬 EO 부가생성물을 들 수 있다. 광흡수제의 예로는 디아릴 술포시드, 디아릴 술포, 9, 10-디메틸안트라센 및 9-플루오레논을 들 수 있다.

본 발명의 포지형 레지스트 조성물로부터 레지스트 패턴을 형성하는 데는 어떤 잘 알려진 리소그래피를 사용할 수 있다. 예를 들면 실리콘 웨이퍼상에 레지스트 조성물을 스핀코팅하고 80 내지 120°C에서 예비베이킹하며 0.5 내지 2.0 $\mu\text{m}$  두께의 레지스트막을 형성하고, 원자외선, 전자선, X선과 같은 화학방사선에 노광시키고, 70 내지 120°C에서 3 내지 200초 동안 베이킹하고(노광후 베이킹=PEB), 염기 수용액으로 현상한다. 본 발명의 레지스트 조성물은 특히 254 내지 193nm의 원자의 방사선 및 전자선에 의한 미세패터닝에 적합하다.

원자의 방사선, 전자선 및 X선, 특히 KrF 엑시머 레이저광과 같은 화학방사선에 매우 민감하고 감도, 해상도 및 플라스마에칭내성이 개선된 화학증착 포지형 레지스트 재료가 기재되었다. 얻어지는 레지스트 패턴은 충분한 내열성을 갖는다. 레지스트 패턴은 오버행할 것 같지 않으므로 치수제어성이 개선된다. 이를 특성때문에 본 발명의 레지스트 조성물은 KrF 엑시머 레이저의 노광 파장에서 최소 흡수량을 갖는다. 높은 해상도 및 기판에 수직인 벽을 갖는 미세패턴을 형성할 수 있는 능력 때문에 본 레지스트 조성물은 초 LSI 제조를 위한 메시 패터닝에 사용하기에 적합하다.

#### [실시예]

이하에 본 발명의 실시예를 한정이 아닌 예시의 수단으로 나타낸다.

모든 부는 중량에 의한 것이다.

#### [합성에 1]

2리터 플라스크에 라우릴퍼옥사이드는 0.5g, p-tert-부톡시카르보닐옥시스티렌 10g, p-1-에톡시에톡시스티렌 28g, p-비닐페놀 62g 및 아세톤 1,000ml를 넣었다. 플라스크를 질소로 퍼지하고 중합반응을 위해 혼합물을 90°C에서 5시간동안 가열하였다. 중합반응 종료후 반응생성물을 메탄올로 세척하고 건조시켜 분말 고체 90g을 얻었다. 이 분말 고체는 이하에 "Poly 1"로서 나타낸 시성식의 중합체였으며 수율은 90%였다.

이 중합체는 표 1에 나타낸 바와 같은 중량평균분자량(Mw) 및 분포(Mw/Mn)를 갖는다. 양성자-NMR 분석에서, 5.3ppm에서 알록시알릴기에서 유래하는 메틸렌에 기인한 피크가 관찰되었고 1.5ppm에서 t-BOC기에 기인한 피크가 관찰되었다.

표 1은 또한 양성자-NMR이 적분비로부터 산출한 p-1-에톡시에톡시스티렌 단위(p), p-tert-부톡시카르보닐옥시스티렌 단위(q) 및 p-비닐페놀 단위(r)의 조성비도 보여준다.

#### [합성에 2 및 3]

p-1-에톡시에톡시스티렌 대신에 p-1-메톡시에톡시스티렌(합성에 2) 또는 p-1-n-부톡시에톡시스티렌(합성에 3)을 사용한 것을 제외하고는 합성에 1과 동일한 방법으로 "Poly 2" 및 "Poly 3"로 표시되는 중합체를 얻었다.

얻어지는 중합체는 이하에 각각 "Poly 2" 및 "Poly 3"로서 나타낸 시성식으로 표시되는 구조를 갖는다. 그것의 중량평균분자량(Mw) 및 분포(Mw/Mn)를 표 1에 나타낸다.

#### [합성에 4]

단분산성 폴리(p-1-에톡시에톡시스티렌-p-tert-부톡시카르보닐옥시스티렌 p-히드록시스티렌)의 합성

2리터 플라스크에 용매로서 테트라히드로푸란 700ml와 개시제로서 sec-부틸리튬  $7 \times 10^{-3}$ 몰을 넣었다. 플라스크 내용물에 -78°C에서 p-tert-부톡시스티렌 100g을 가하고 이것을 중합을 위해 1시간동안 교반하였다. 반응용액은 적색이었다. 반응용액에 메탄올을 가하여 중합을 중지시켰다.

다음에 반응용액을 메탄올에 부은 바 반응생성물이 침전되었다. 침전물을 분리하고 건조시켜 폴리(p-tert-부톡시스티렌)인 백색 중합체 99g을 얻었다. 이 중합체는 막삼투압법에 의해 측정된 바  $1.4 \times 10^4$ g/mol의 수평균분자량을 가졌다. 분자량 분포를 나타내는 GPC 용출곡선으로 이 중합체가 매우 단분산성, 즉 Mw/Mn=1.07임이 증명되었다.

이와 같이 얻어진 폴리(p-tert-부톡시스티렌)90g을 아세톤 900ml에 용해하였다. 용액에 60°C에서 소량의 농화산을 가하고 이것을 7시간동안 교반하였다. 반응용액을 물에 부은 바 중합체가 침전되었다. 침전물을 세척하고 건조시켜 중합체 60g을 얻었다. 이 중합체는  $1.0 \times 10^4$ g/mol의 수평균분자량을 가졌다. 양성자-NMR 분석에서 tert-부틸기에 기인한 피크가 관찰되지 않았으므로 이 중합체는 좁은 분자량 분포를 갖는 폴리히드록시스티렌이다.

이와 같이 얻어진 폴리히드록시스티렌 100g을 디메틸포름아미드 1000ml에 용해하였다. 촉매량의 피리디늄 p-톨루엔술포네이트를 가하였다. 30°C에서 교반하면서 에틸비닐에테르 30g을 가하였다. 반응을 16시간동안 계속하였다. 반응용액을 농암모니아수로 중화하고 중화된 반응용액을 물 10리터에 적가하여 백색고체를 얻었다. 이 고체를 여과에 의해 모아서 아세톤 500ml에 용해하고 물 10리터에 가하였다. 생성물을 여과에 의해 모아서 진공건조시켰다. 양성자-NMR 분석에서 이 중합체는 히드록실기의 수소원자의 27%가 에톡시에틸화된 폴리히드록시스티렌임이 발견되었다.

피리딘 500ml에 부분에톡시에틸화 폴리히드록시스티렌 50g을 용해하였다. 45°C에서 교반하면서 용액에 디-tert-부틸 디카보네이트 7g을 가하였다. 1시간 반응시킨 후 반응용액을 물 3리터에 적가한 바 고체가 침전되었다. 여과후 고체를 아세톤 50ml에 용해하여 물 2리터에 적가하였다. 여과후 침전물을 진공건조시켜 중합체를 얻었다. "Poly 4"로 표시되는 이 중합체는 양성자-NMR로부터 산출한 바 히드록실기의 수소 원자의 에톡시에틸 도입률이 27%, 히드록실기의 수소원자의 t-BOC 도입률이 8%이었고 표 1에 나타낸 바와 같은 중량평균분자량(Mw) 및 분포(Mw/Mn)과 제1도에 나타낸 바와 같은 GPC 용출곡선을 가졌다.

#### [합성에 5]

단분산성 폴리(n-1-에톡시프로필스티렌-p-tert-부톡시카르보닐옥시스티렌-p-히드록시스티렌)의 합성

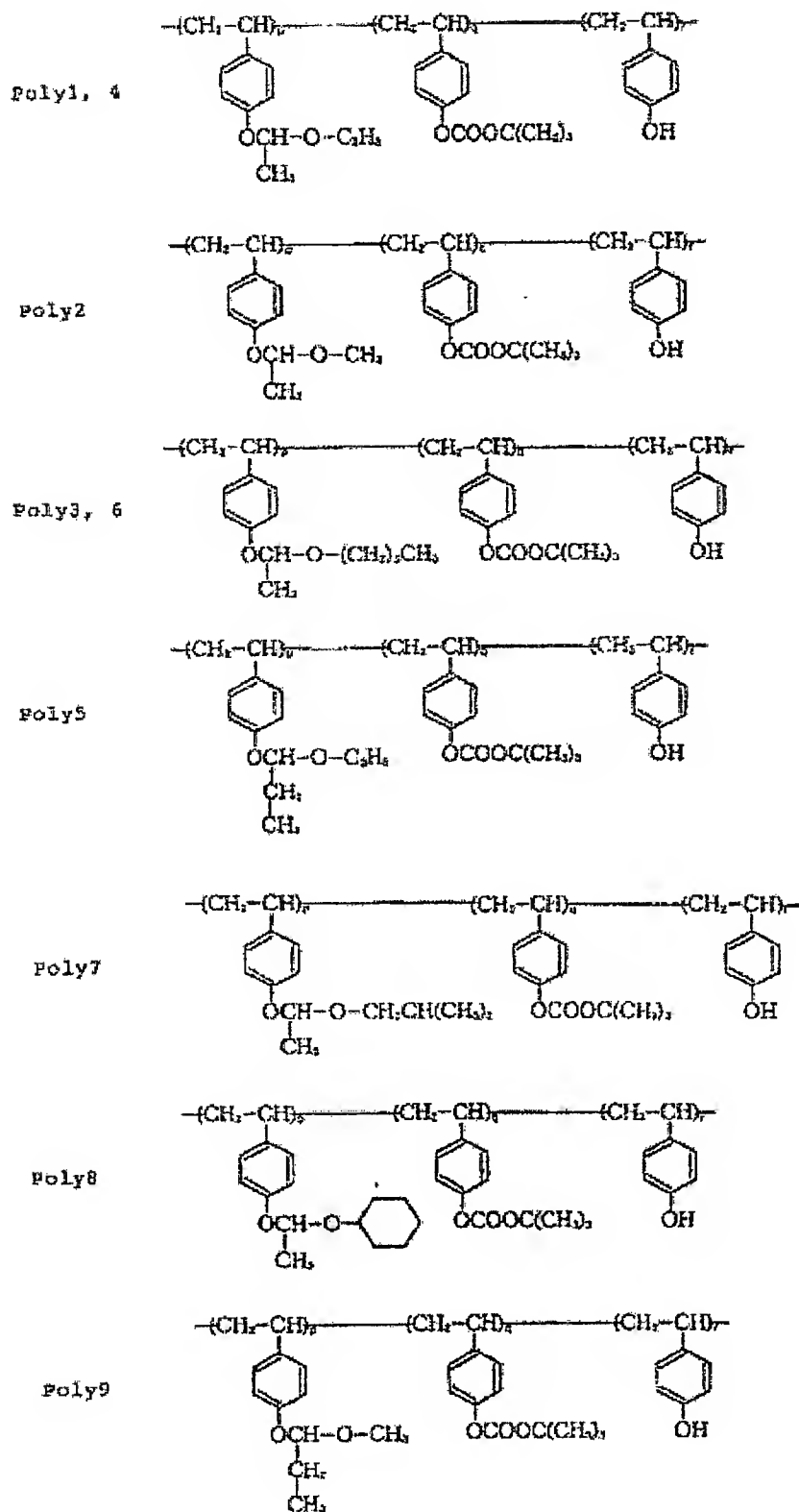
실시에 4에서 얻어진 폴리히드록시스티렌 50g을 디메틸포름아미드 500ml에 용해 하였다. 촉매량의 피리디늄 p-톨루엔술포네이트를 가하였다. 40°C에서 교반하면서 에톡시프로펜일 27g을 가하였다. 반응을 12시간 계속하였다. 반응용액을 농암모니아수로 중화하고 중화된 반응용액을 물 10리터에 적가하여 백색 고체를 얻었다. 고체를 여과에 의해 모아서 아세톤 500ml에 용해하고 물 10리터에 적가하였다. 중합체를 여과에 의해 모아서 진공건조시켰다. 양성자-NMR 분석에서 이 중합체는 히드록실기의 수소원자의 24%가 에톡시프로필로 치환된 폴리히드록시스티렌임을 발견하였다.

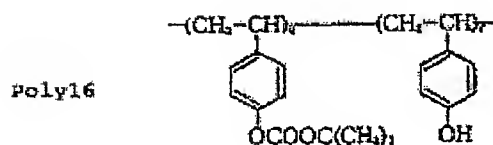
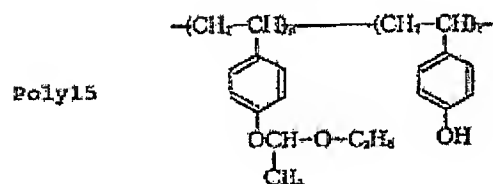
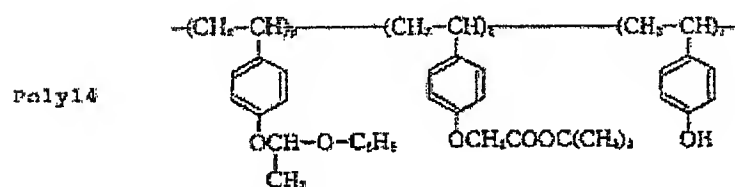
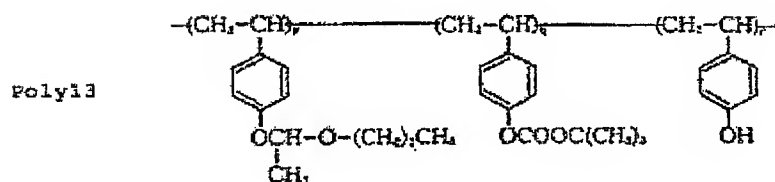
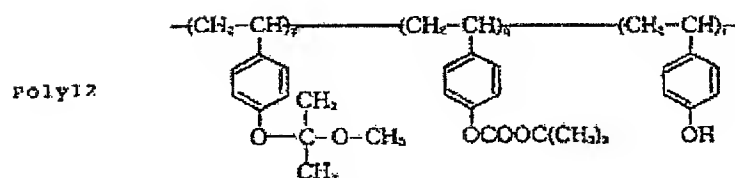
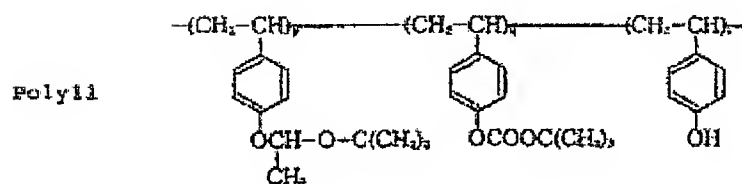
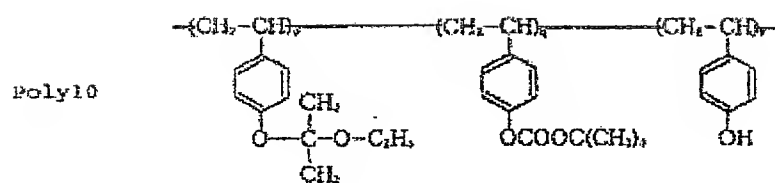
피리딘 500ml에 부분에톡시프로필화 폴리히드록시스티렌 50g을 용해하였다. 45°C에서 교반하면서 용액에 디-tert-부틸 디카보네이트 8g을 가하였다. 1시간 반응시킨 후 반응용액을 물 3리터에 적가한 바 백색고체가 침전되었다. 여과 후 고체를 아세톤 50ml에 용해하여 물 2리터에 적가하였다. 여과 후 침전물을 진공건조시켜 중합체를 얻었다. 이 중합체는 이하에 "Poly 5"로서 나타낸 시성식으로 표시되는 구조를 가졌다. 이 중합체는 양성자-NMR로부터 산출한 바 히드록실기의 수소원자의 에톡시프로필 도입률이 24%, 히드록실기의 수소원자의 t-BOC 도입률이 11%이었고 표 1에 나타낸 바와 같은 중량평균분자량(Mw) 및 분포(Mw/Mn)를 가졌다.

#### [합성에 6-16]

합성에 4 및 5와 동일한 방법으로 "Poly 6" 내지 "Poly 16"으로 표시되는 중합체를 얻었다.

얻어진 중합체는 미하에 각각 "Poly 6" 내지 "Poly 16"으로서 나타낸 시성식으로 표시되는 구조를 가졌다. 그것의 중량평균분자량(Mw) 및 분포(Mw/Mn)를 표 10에 나타낸다.





[표 1]

원형액	조성비			Wt	점도 Pw/En
	P	Q	R		
1 (Poly1)	0.27	0.25	0.67	11000	2.25
2 (Poly2)	0.30	0.10	0.60	15500	2.15
3 (Poly3)	0.23	0.17	0.60	10500	1.94
4 (Poly4)	0.27	0.60	0.63	11500	1.03
5 (Poly5)	0.24	0.11	0.65	12050	1.08
6 (Poly6)	0.25	0.15	0.60	13500	1.10
7 (Poly7)	0.23	0.06	0.69	11500	1.03
8 (Poly8)	0.22	0.07	0.71	13600	1.10
9 (Poly9)	0.23	0.15	0.62	12000	1.10
10 (Poly10)	0.25	0.10	0.65	11300	1.05
11 (Poly11)	0.24	0.10	0.66	12000	1.03
12 (Poly12)	0.25	0.15	0.60	12500	1.10
13 (Poly13)	0.19	0.10	0.71	12500	1.08
14 (Poly14)	0.25	0.10	0.65	12350	1.03
15 (Poly15)	0.38	-	0.62	10550	1.09
16 (Poly16)	-	0.15	0.85	10240	1.03

[실시에 1-34 및 비교예 1-4]

베이스 수지, 광산발생제, 용해속도조절제 및 염기성 화합물을 표 2 내지 4에 나타난 조성에 따라 용매에 용해하여 액체 레지스트 조성물을 제조하였다. 각 조성물을 0.2 $\mu$ m 테플론 ®필터에 통과시켰다.

사용한 베이스 수지는 Poly 1 내지 14로 표시되는, 합성예에서 합성한 중합체이다. 비교 목적으로 Poly 15 및 Poly 16으로 표시되는 중합체도 베이스 수지로서 사용하였다.

사용한 광산발생제는 이하에 나타난 PAG1 내지 PAG8이었다.

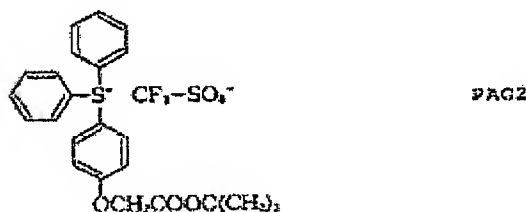
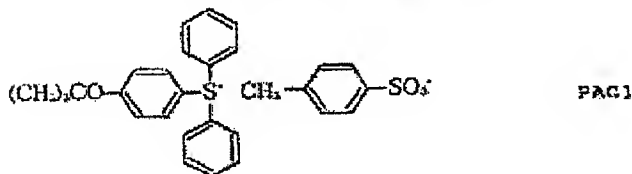
사용한 용해속도조절제는 DRR1 내지 DRR14로 표시되는 화합물이었다.

사용한 염기성 화합물은 표 2 내지 표 4에 나타내었다.

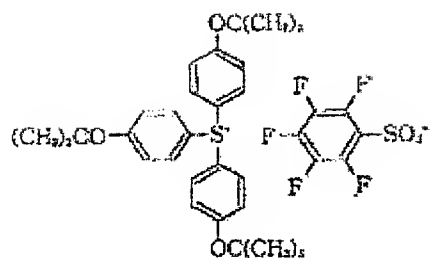
사용한 용매는 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(DGLM), 에틸락테이트(EL)/부틸아세테이트(BA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 아세테이트(PGMEA) 및 프로필렌 글리콜 모노에틸 에세테이트(PGMEA)이었다.

다음에 각 액체 레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼상에 스핀코팅하여 0.8 $\mu$ m두께의 피막을 형성하였다. 실리콘 웨이퍼를 100℃에서 핫 플레이트 위에 놓고 피막을 120초동안 예비베이킹하였다. 막을 액시머 레이저 스테퍼 모델 NSR-2005EX8A(니콘 가부시카가이샤제, 개구수 NA=0.5)에 의해 광 패턴에 노광시키고 90℃에서 60초동안 베이킹하고 2.38% 테트라메틸 암모늄 히드록시드 수용액으로 현상하여 포지형 패턴을 얻었다.

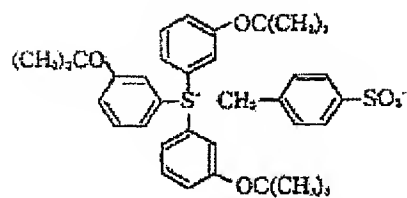
얻어진 레지스트 패턴은 다음과 같이 평가하였다. 먼저 감도(Eth 값)를 측정하였다. 0.35 $\mu$ m 라인 앤드 스페이스 패턴의 상부 및 저부를 1:1로 해상한 노광량을 최적 노광량(감도 Eop)이라 하였을 때, 이 노광량에서 분리된 라인 앤드 스페이스 패턴의 최소 라인폭을 시험 레지스트의 해상도라 하였다. 해상된 레지스트 패턴의 형상은 주사전자현미경으로 관찰하였다. 0.25 $\mu$ m라인 앤드 스페이스 패턴의 에지 거칠기도 또한 주사전자현미경으로 관찰하였다. 결과를 표 2 내지 표 4에 나타낸다.



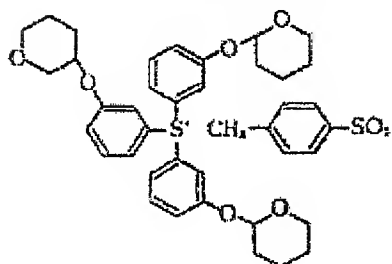




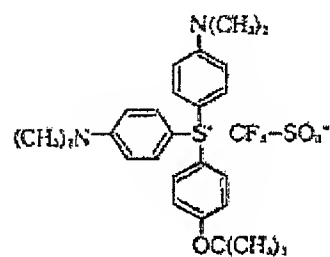
PAG3



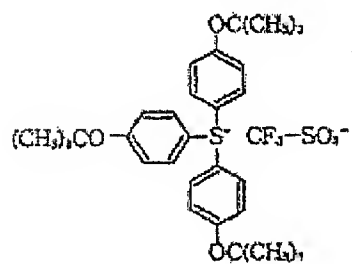
PAG4



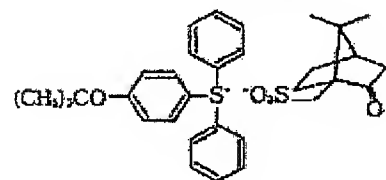
PAG5



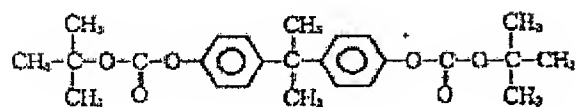
PAG6



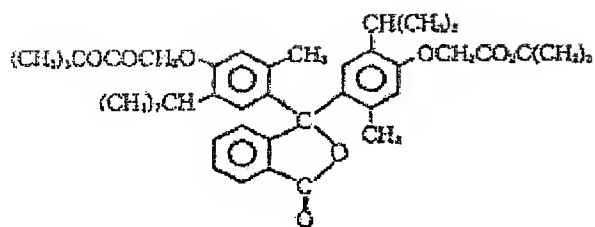
PAG7



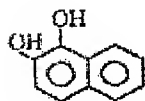
PAG8



DRR1

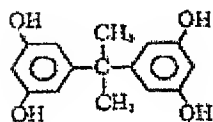


DRR2



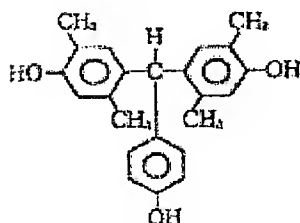
DRR3

산불안정기:  
tert-부톡시카르보닐기  
평균치환율 50%



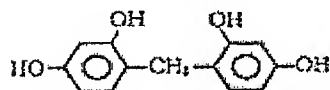
DRR4

산불안정기:  
tert-부톡시카르보닐기  
평균치환율 75%



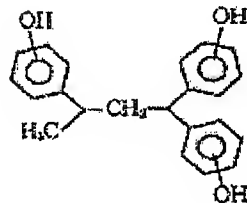
DRR5

산불안정기:  
tert-부틸기  
평균치환율 33%



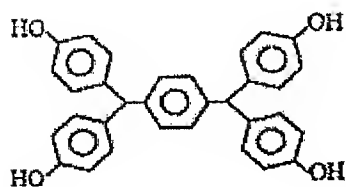
DRR6

산불안정기:  
tert-부톡시카르보닐기  
평균치환율 50%



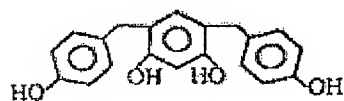
DRR7

산불안정기:  
tert-페트라히드로페닐기  
평균치환율 65%



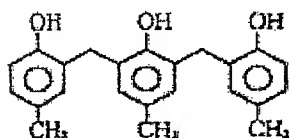
DRR8

산불안정기:  
tert-부톡시카르보닐기  
평균치환율 50%



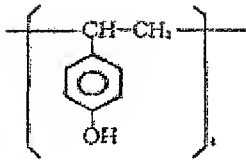
DRR9

산불안정기:  
에톡시에틸기  
평균치환율 50%



DRR10

산불안정기:  
tert-부톡시카르보닐기  
평균치환율 33%

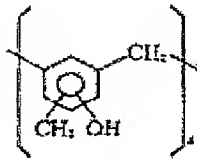


DRR11

산불안정기:

tert-부톡시카르보닐기

평균치환율 50%

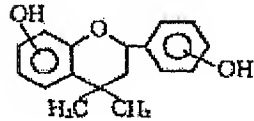


DRR12

산불안정기:

tert-부톡시카르보닐기

평균치환율 50%

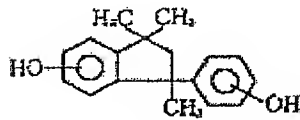


DRR13

산불안정기:

tert-부톡시카르보닐기

평균치환율 50%



DRR14

산불안정기:

tert-부톡시카르보닐기

평균치환율 50%

[표 2]

인사제	화학적 특성 (유량부)					강도 (N/cm <sup>2</sup> )	연장률 (%)	생각 가량 (mm)
	비중 (g/cm <sup>3</sup> )	탄성계수 (N/cm <sup>2</sup> )	유변속도 (cm/s)	점도 (Pa·s)	중량			
1	Poly (100)	PA10 (10)	-	-	PA10 (100)	10	0.14	10
2	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
3	Poly (100)	PA10 (10)	-	-	PA10 (100)	10	0.14	10
4	Poly (100)	PA10 (10)	-	-	PA10 (100)	10	0.14	10
5	Poly (100)	PA10 (10)	-	-	PA10 (100)	10	0.14	10
6	Poly (100)	PA10 (10)	-	-	PA10 (100)	10	0.14	10
7	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
8	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
9	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
10	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
11	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
12	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
13	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
14	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
15	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
16	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
17	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
18	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
19	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10
20	Poly (100)	PA10 (10)	1000 (10)	-	PA10 (100)	10	0.14	10

[표 3]

표기	레지스트 조성물 (중량부)					강도 ( $\text{kg/cm}^2$ )	해상도 ( $\mu\text{m}$ )	에지 거칠기 ( $\mu\text{m}$ )
	베이스 수지	광산발생제	용해속도 조절제	염기성 화합물	용매			
1	Poly 1 (50)	PA61 (4)	DRR1 (16)	테트라에틸렌 디아민 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0
2	Poly 1 (50)	PA61 (4)	DRR3 (16)	디메틸 에테르 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0
3	Poly 1 (50)	PA64 (4)	DRR1 (16) DRR3 (16)	테트라에틸렌 디아민 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0
4	Poly 1 (50)	PA62 (4)	DRR2 (16) DRR3 (16)	디메틸렌 글리콜 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0
5	Poly 1 (50)	PA61 (4)	DRR1 (16)	아세트산 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0
6	Poly 1 (50)	PA61 (4)	DRR1 (16)	지올라이트 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0
7	Poly 1 (50)	PA61 (4)	DRR3 (16) DRR7 (16)	2-에틸 헥사민 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0
8	Poly 1 (50)	PA61 (4) PA62 (0.8)	DRR2 (16)	부틸 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0
9	Poly 1 (50)	PA61 (4)	DRR1 (16)	알라닌 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0
10	Poly 1 (50)	PA61 (4)	DRR1 (16)	과산화수소 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0
11	Poly 1 (50)	PA61 (4)	DRR1 (16)	2-메틸프로판 아민 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0
12	Poly 1 (50)	PA61 (4)	DRR1 (16)	2-아미노-2- 프로판올 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0
13	Poly 1 (50)	PA61 (4)	-	프록시렌 아민 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0
14	Poly 1 (50)	PA61 (4)	DRR2 (16) DRR3 (16)	2-에틸헥사민 (0.2)	PGMA (300)	20	0.25	0

[표 4]

표기	레지스트 조성물 (중량부)					강도 ( $\text{kg/cm}^2$ )	해상도 ( $\mu\text{m}$ )	에지 거칠기 ( $\mu\text{m}$ )
	베이스 수지	광산발생제	용해속도 조절제	염기성 화합물	용매			
1	Poly 1 (50)	PA61 (4)	-	-	PGMA (300)	20	0.25	20
2	Poly 1 (50)	PA62 (4)	DRR1 (16)	-	PGMA (300)	20	0.25	15
3	Poly 1 (50)	PA61 (4)	-	-	PGMA (300)	20	0.25	20
4	Poly 1 (50)	PA62 (4)	DRR1 (16)	-	PGMA (300)	20	0.25	15

본 발명의 범주내의 화학종족 포지형 레지스트 조성물은 높은 해상도를 가지며 에지거칠기가 최소화된 패턴화된 레지스트막을 제공하는 것이 명백하다.

[실시예 35-69]

베이스 수지, 광산발생제, 용해속도조절제 및 염기성 화합물을 표 5 및 표 6에 나타난 조성에 따라 용매에 용해하여 액체 레지스트 조성물을 제조하였다. 각 조성물을 0.2 $\mu\text{m}$  테플론<sup>®</sup> 필터에 통과시켰다.

사용한 베이스 수지는 Poly 1 내지 14로 표시되는, 합성에서 합성한 중합체였다.

사용한 광산발생제는 PA61 내지 PA68(위에 나타냄)이었다.

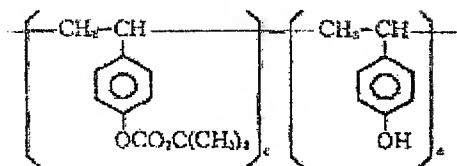
사용한 용해속도조절제는 DRR1 내지 DRR14(위에 나타냄) 및 페놀성 히드록실기를 갖는 화합물을 베이스 수지와 같이 산불안정기와 화학반응시켜 얻은 DRR1' 내지 DRR8'(이하에 나타냄)로 표시되는 화합물이다.

사용한 염기성 화합물은 표 5 및 6에 나타내었다.

사용한 용매는 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(DGLM), 에틸락테이트(EL)/부틸에세테이트(BA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에세테이트(PGMA) 및 프로필렌 글리콜 모노에틸 아세테이트(PMEA)였다.

얻어진 레지스트 조성물은 도포하고 실시예 1과 같이 평가하였다.

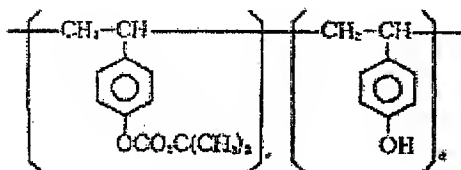
결과를 표 5 및 6에 나타낸다.



DRR1'

$$c/(c+d)=0.2$$

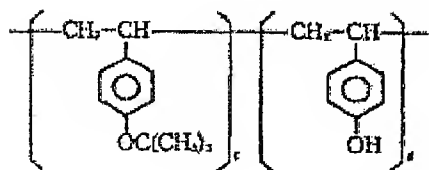
$$\text{MW}=2,500$$



DRR2'

$$c/(c+d)=0.05$$

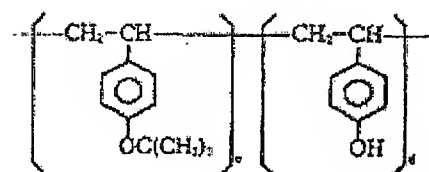
$$\text{MW}=3,000$$



DRR3'

$$c/(c+d)=0.02$$

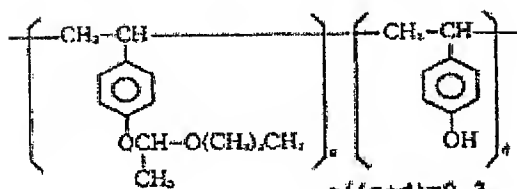
$$\text{MW}=2,500$$



DRR4'

$$c/(c+d)=0.05$$

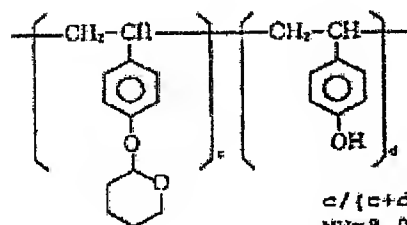
$$\text{MW}=3,000$$



DRR5'

$$c/(c+d)=0.3$$

$$\text{MW}=8,000$$



DRR6'

$$c/(c+d)=0.08$$

$$\text{MW}=8,000$$



[표 6]

순서	레지스트 조성물 (중량부)					점도 (dL/cm <sup>2</sup> )	박막도 (nm)	열적 저항성 (h)	
	베이스 수지	광안정제	용해속도 조절제	첨가제 비율	용매				
10	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	-	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
11	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
12	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
13	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
14	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
15	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
16	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
17	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
18	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
19	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
20	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
21	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
22	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
23	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
24	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
25	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
26	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
27	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
28	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
29	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
30	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
31	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
32	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
33	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
34	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
35	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
36	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
37	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
38	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
39	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
40	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
41	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
42	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
43	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
44	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
45	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
46	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
47	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
48	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
49	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
50	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
51	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
52	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
53	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
54	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
55	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
56	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
57	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
58	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
59	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
60	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
61	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
62	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
63	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
64	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
65	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
66	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
67	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
68	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
69	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
70	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
71	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
72	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
73	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
74	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
75	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
76	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
77	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
78	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
79	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
80	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
81	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
82	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
83	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
84	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
85	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
86	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
87	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
88	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
89	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
90	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
91	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
92	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
93	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
94	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
95	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
96	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
97	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
98	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
99	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5
100	PC-24 (10)	PA-21 (1.5)	DB-1 (4)	DB-1 (10)	비닐벤젠계 디올 (0.5)	PC-24 (100)	20	0.12	5

본 발명의 범주내의 화학종족 포지형 레지스트 조성물은 높은 감도 및 해상도를 가지며 에지 거칠기가 최소화된 패턴화된 레지스트막을 제공한다. 이는 명백하다.

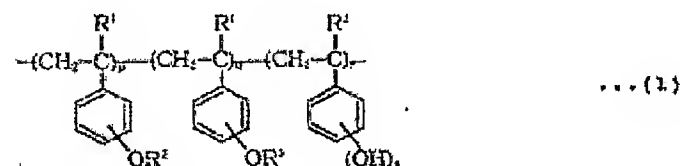
몇가지 바람직한 구체예를 기재하였으나 상기한 교시에 비추어서 거기에 많은 수정과 변경을 가질 수도 있다. 따라서 첨부된 특허청구의 범위내에서 본 발명을 구체적으로 기재한 것과 달리 실시할 수도 있음은 물론이다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

(A) 유기용매,

(B) 다음 일반식(1)의 반복단위를 갖고 중량평균분자량이 3,000 내지 300,000인 중합체 형태의 베이스 수지



(식에서 R<sup>1</sup>은 수소원자 또는 메틸기이고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 서로 다른 산불안정기이고, p, q 및 r은 0.02 ≤ p/(p+q+r) ≤ 0.5, 0.01 ≤ q/(p+q+r) ≤ 0.3, 0 < (p+q)/(p+q+r) ≤ 0.8을 만족시키는 양수이고, a는 1 내지 3의 양수이다), 및

(C) 광산발생제로 이루어지는 것을 특징으로 하는 화학종족 포지형 레지스트 조성물.

##### 청구항 2

제1항에 있어서, (D) 용해속도조절제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

##### 청구항 3

제2항에 있어서, 용해속도조절제(D)가 중량평균분자량이 100 내지 1,000이며 분자내에 적어도 두개이 페놀성 히드록실기를 갖는 화합물로서, 페놀성 히드록실기의 수소 원자가 산불안정기에 의해 10% 내지 100%의 전체 평균 비율로 치환된 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

##### 청구항 4

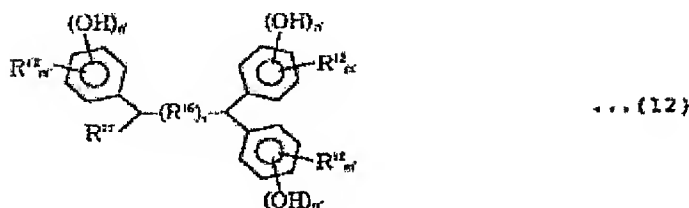
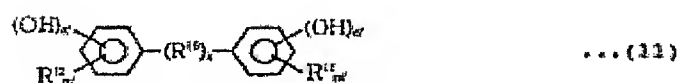
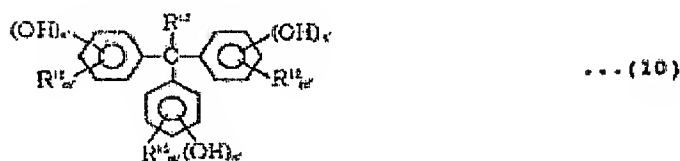
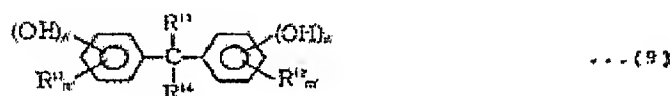
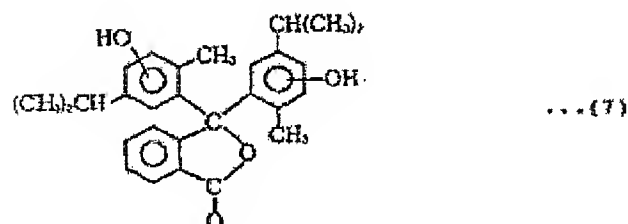
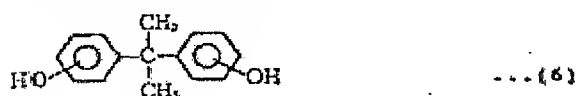
제2항에 있어서, 용해속도조절제(D)가 중량평균분자량이 1,000 초과 내지 3,000이며 분자내에 페놀성 히드록실기를 갖는 화합물로서, 페놀성 히드록실기의 수소 원자가 산불안정기에 의해 0% 초과 내지 60%의 전체 평균 비율로 부분치환된 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

# 참구항 5

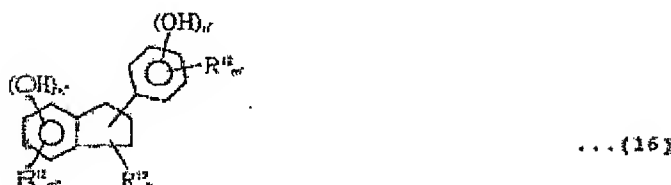
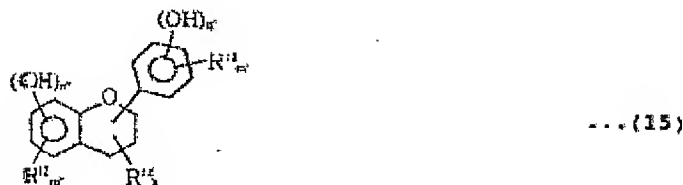
제 2항에 있어서, 용해속도조절제 (D)가 (D-1) 중량평균분자량이 100 내지 1,000이며 분자내에 적어도 두개의 페놀성 히드록실기를 갖는 화합물로서, 페놀성 히드록실기의 수소원자가 산불안정기에 의해 10% 내지 100%의 전체 평균 비율로 치환된 화합물과 (D-2) 중량평균분자량이 1,000 초과 내지 3,000이며 분자내에 페놀성 히드록실기를 갖는 화합물로서, 페놀성 히드록실기의 수소원자가 산불안정기에 의해 0% 초과 내지 60%의 전체 평균 비율로 부분치환된 화합물의 혼합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

# 참구항 6

제 3항 또는 제5항에 있어서, 중량평균분자량이 100 내지 1,000이며 분자내에 적어도 두개의 페놀성 히드록실기를 갖는 화합물이 다음 일반식 (6) 내지 (16)의 화합물중에서 선택된 적어도 한가지 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



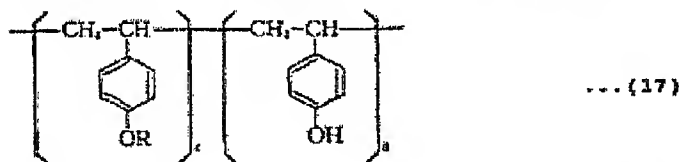




식에서  $R^{12}$  및  $R^{18}$ 은 수소 및 탄소원자수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상 알킬 및 알켄일기로 구성된 군에서 독립적으로 선택되고,  $R^{14}$ 는 수소, 탄소원자수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상 알킬 및 알켄일기, 및  $(R^{16})_s$ -COOH로 구성된 군에서 선택되고,  $R^{15}$ 는  $-(\text{CH}_2)_t$ -기 (여기서  $t$ 는 2 내지 10이다), 탄소원자수 6 내지 10의 아릴렌기, 카르보닐기, 술폰닐기, 산소원자 및 황원자로 구성된 군에서 선택되고,  $R^{16}$ 은 탄소원자수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴렌기, 카르보닐기, 술폰닐기, 산소원자 및 황원자로 구성된 곳에서 선택되고,  $R^{17}$ 은 수소원자, 탄소원자수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상 알킬기, 알켄일기, 히드록실-치환 페닐 및 나프틸기로 구성된 곳에서 선택되고,  $R^{18}$ 은 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상 알킬렌기이고,  $k$ 는 0 내지 5의 정수이고,  $s$ 는 0 또는 1이고,  $m$ ,  $n$ ,  $m'$ ,  $n'$ ,  $m''$  및  $n''$ 는 적어도 한개의 히드록실기가 각 페닐 골격에 결합되도록  $m+n=8$ ,  $m'+n'=5$  및  $m''+n''=4$ 를 만족시키는 수이고,  $\alpha$ 는 식(13) 또는 (14)의 화합물이 100 내지 1,000의 분자량을 가질 수 있는 수이다.

#### 청구항 7

제4항 또는 제5항에 있어서, 중량평균분자량이 1,000 초과 내지 3,000 이며 분자내에 페놀성 히드록실기를 갖는 화합물이 다음 일반식(17)의 반복단위를 갖는 화합물중에서 선택된 적어도 한가지 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



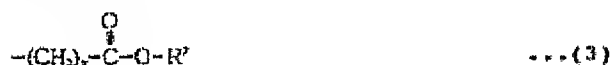
식에서  $R$ 은 산불안정기이고,  $c$  및  $d$ 는  $0 \leq c/(c+d) \leq 0.6$ 를 만족시키는 수이다.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 식(1)에서  $R^2$ 가 다음 일반식(2)



(식에서  $R^4$  및  $R^5$ 는 수소원자 및 탄소원자수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상 알킬기로 구성된 군에서 독립적으로 선택되고,  $R^6$ 는 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기이다)의 기이고,  $R^2$ 가 다음 일반식(3)



(식에서  $R^7$ 는 탄소원자수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상 알킬기이고,  $b$ 는 0 또는 1이다)의 기, 테트라히

드로피로닐기, 테트리히드로푸란일기 및 트리알킬실릴기로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,  $R^1$ 가 알콕시알킬기이고  $R^2$ 가 tert-부톡시카르보닐기인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, (E) 염기성 화합물을 첨가제로서 더 포함하는 것을 특징으로 레지스트 조성물.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 베이스 수지(B)가 1.0 내지 0.5 의 분포를 갖는 단분산성 중합체인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 광산발생제(C)가 오늄염인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

도면

도면1

